⑩ 日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

◎ 公開特許公報(A) 平1-287836

@Int. Cl. 1

識別記号

庁内整理番号

❸公開 平成1年(1989)11月20日

G 11 B 7/24 B 41 M 5/26 A -8421-5D X -7265-2H

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全8頁)

30発明の名称 書き換え可能な相変化型光メモリ媒体

②特 顧 昭63-117934

20出 題 昭63(1988)5月14日

@発明者 横田 @発明者 吉田 良 助修 治

東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内

勿出 願 人 ホーヤ株式会社

東京都新宿区中落合2丁目7番5号

個代 理 人 弁理士 中村 静男

列相 包

1. 発明の名称

包き換え可能な相変化型光メモリ媒体

2. 特許請求の範囲

1. 一般式

Ge_x (Sb+Bi)_y M_z (I) (式中、Geの初合を示す×は12~39原子% であり、

> (Sb+Bi)の割合を示すyは12~ 37原子%であり、

B i / (S b + B i) の原子比は、 x が 2 0 原子%未満では 0 . 5 0 以下であり、 x が 2 0 原子%以上では 0 . B 0 以下で あり、

MはTe又は(Te+Se)であり、

M の割合を示す z は 4 5 ~ 6 1 原子%であり、

M が (T e + S e) の場合、S e / (T e + S e) の原子比は O . 1 O 以下 である) で示される組成の材料からなる記録解を有することを特徴とする書き換え可能な相変化型光メモリ 媒体。

2. 前配・般式(I)で示される組成の材料に、 Z r , M o . I r 及び P t からなる群から選択される金銭元素を少なくとも 1 移加えた、請求項 1 に記載の光メモリ媒体。

3. 発制の詳報な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、歯き換え可能な相変化型光メモリ奴体に関する。

〔従来の技術〕

おき終え可能な相変化型光メモリ媒体は、一定の相放を有するガラス材料が非晶質状態にあるときのほうが光を印象が表したの対象にある対象にある対象にある対象にある対象になり、 ることにより非晶質状態と結晶質状態との相変化を可逆的に行なわせることができることを制度していまり、 での材料を、例えば、基板に対数状に記憶数として形成することにより、反射率の小さい非晶質状 態にある部分をON情報が記録された部分とし、 反射率の大きい結局質状態にある部分をOFF債 報が記録された部分(あるいは、情報が記録され ていない部分)とすることで一定の情報を記録し、 あるいは、記録されている情報を消去して新たな 情報を記録するものである。

この仔の割き換え可能な相変化型光メモリ媒体 において先す要求されるのは、

倒、引品到(足録)状態における反射率と結晶質(非記録又は消去)状態における反射率との差が十分に大きいことである。すなわち、通常の実別的にはコントラスト比(枯島質状態における反射率との差/結晶質状態における反射率×100%)が20%以上、特に25%以上であることが必要とされる。

次に、光メモリ媒体が書き換え可能な光メモリ媒体として実用に供するためには、

は、一定の情報を記録し、それを消去して新たな 情報を記録するという操作を繰り返し行なっても コントラスト比等の性質において初期の性能を維

ている情報の消去は、レーザ光の出力を前記記録 時よりも小さくして記録膜に照射し、記録膜の醸点よりも低温で、かつガラス転移点よりも高い温度に加熱するとともに、その照射時間を前記記録 時よりも爰くすることにより結晶質状態にすることで行なわれる。

すなわち、このような 桁変化型光メモリ 媒体においては、記録時におけるレーザ光の照射時間は十分に短時間にすることができるが、 消去時におけるレーザ光の照射時間は、記録膜が有効に 結晶化されるまでに一定以上の時間を要することから比較的長い時間が必要である。

 おできるものでなければならず、例えばコンピューターの外部メモリ用としては、この疑り返し回数が10⁶ 回以上であることが必要とされる。

さらに、光メモリ媒体としては、

ところで、一般に、光メモリ媒体への情報の記録は、レーザ光を約1μm のに集光して記録膜に 照射して記録膜の照射部分を溶融し、急冷して非 品質状態にすることで行なわれ、また、記録され

る時間を長くするためにピームを長楕円状にした 消去専用のレーザ装置(例えば、半導体レーザ装置が用いられる)との2つのレーザ装置が必要であったが、消去時間を、例えば、0.2μ sec 以下にすることができれば、これら記録・消去を1つのレーザ装置で行なうことができるようになり、光ヘッドの軽量・小型化、アクセスタイムの短縮化等も可能となる。従って審き換え可能な相変化型光メモリ媒体は、

は、結晶化時間が短かく、消去時間が例えば O. 2 μ scc 以下と知いものであることも変ぷされる。

以上のような条件(4)、(4)、(4)及び(4)を満たすべく、従来から種々の元素および組成の割き換え可能な相変化型光メモリ媒体の開発が試みられており、例えば、

の、前田佳均らは、三元化合物である Ing Sb Te 2 が、結晶として析出する組成において高速消去が可能であることを報告している(昭和 6 2 年電子通信学会半導体材料部門全国大会講演論文集、分冊 1 の第 3 9 頁 9 照)。

また、そのほかにも、

付. Q_x Sb_y Te_z (ただし、QはIn又はGa、x=34~44原子%、y=51~62原子%、z=2~9原子%)なる制成を有するものが提及されている (特開図62-241145号公船参照)。

また最近では、

的、 S b、 G e 及び T e のそれぞれの単品を正三角形の頂点とする三角組成図において、 S b 。 G e 及び T e が S b 2 T e 3 化合物と G e T e 化合物を結ぶ 膝上又はこの 際の近傍にある、 S b ー T e ー G e 記録膜を有する光メモリ媒体も報告されている(昭和 6 3 年春季応用物理学会講演予稿集、第 3 分冊、 類 8 3 8 頁、 講演番号 2 8 p ー Z Q ー 1 及び第 8 3 9 頁、 講演番号 2 8 p ー Z Q ー 2 多 則)。

[発明が解決しようとする課題]

及び幼の全てを満たす書き換え可能な相変化型光メモリ媒体を提供することにある。

[課題を解決するための手段]

本発明は上述の課題を達成するためなされたものであり、本発明の歯き換え可能な相変化型光メモリ媒体は、

一般式

Ge_X (Sb+Bi)_y M_Z (I) (式中、Geの割合を示す×は12~39原子% であり、

> (Sb+Bi)の割合を示すyは12~ 37原子%であり、

B i / (S b + B i) の原子比は、 × が 2 0 原子 % 未満では 0 . 5 0 以下であり、 x が 2 0 原子 % 以上では 0 . 8 0 以下で あり、

M は T e 又 は (T e + S e) で あ り 、 M の 割合を 示 す z は 4 5 ~ 6 1 原子 % で あ p

M が (Te+Se) の場合、Se/

たすものの、これら条件を全て満たすことはできないものであった。

例えば、前記従来例がにおいては、コントラスト比が5.0%であり、実用上必要とされる20%には、はるかに及ばず、前記条件倒さらには条件砂を満たさない。

また、前記従来例はにおいては、繰り返し回数が10³回以下であり、実用上必要とされる10⁶回以上には、はるかに及ばず、前記条件のを散たさない。

また前記従来例のは、前記従来例の、付に比べて 改良されているものの、記録、消去を繰り返する。 つントラスト比の低下は、結晶化(消去)のときに折出するは起対するものである。そして よりも大きいことに起因するものである。そして 記録、消去を繰り返し回数10⁵回以上と いう上述の条件口の選及が困難になる。

従って本発明の課題は、上述の条件回, 口, 口

(Te+Se)の原子比は0.10以下 である)

また水発明の光メモリ媒体を構成する記録所は、 ファ、Mo、Ir及びPtからなる間から選択される金配元素の少なくとも1種を含有することもできる。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の書き換え可能な相変化型光メモリ媒体において、記録歴を構成する材料は、前記の一般 式 (I) より明らかなように、

> Ge-(Sb+Bi)-M (M=TeXtTe+Se)

からなる多元合金である。

すなわち、上述の従来例のの光メモリ媒体における記録脳はGe-Sb-Te系合金からなり、繰り返し回数 10⁶ 回以上という上述の条件 40 を達成することが困難であったが、本発明の光メモリ媒体の記録層においては、Ge-Sb-Te系

本発明の光メモリ媒体の記録影を構成する一般 式 (I) の材料において、金属元素の割合は下記 の如く限定される。

G e の 量 (x) - 12~39原子%

(Sb+Bi)の登(y)-12~37原子% M(Te又はTe+Se)の量(z)-45~ 61原子%

ここにGeの量(×)を12~39原子%に設定した理由は、12原子%未満では結晶化温度が120℃未満となり、また39原子%を超えると

るとともに結晶化温度が低下するが、この結晶化温度の低下の度合は、×が少ないほど著しいので、×が20原子光未満の場合、Bi/(SD+Bi)の原子比を0.50以下にとどめ、結晶化温度120℃以上を維持する必要があるのに対し、×が20原子光以上の場合には、Biのほが増加しても結晶化温度の低下の度合が少ないので、Bi/(Sb+Bi)の原子比を0.80まで上げても結晶化温度120℃が維持されるからである

またMがTe+Seの場合、Se/(Te+Se)の原子比はO.10以下に限定される。その理由は、O.10を超えると、コントラスト比が25%未満となるからである。

また上述の如く本発明の好ましい感味によれば、 上記の一般式(I)の記録階材料にZr。Mo、 Ir及びPtからなる群から選択される金属元素 を少なくとも1種識加することができる。

これらの金配元素は、核化剤として働き、結晶 化速度を速くするだけでなく、結晶化時に析出す 消去時間が 0 . 2 μ sec より長くなるからである。また (S D + B i) の 量 (y) を 1 2 ~ 3 7 原子 % に限定した理由は、 1 2 原子 % 未満では消去時間が 0 . 2 μ sec より 長くなるからである。

さらに M (T e 又 t T e + S c) の 単 (z) を 4 5 ~ 6 1 原子%に限定した理由は、 4 5 原子% 未満では消去時間が O . 2 μ sec より長くなり、また 6 1 原子%を超えると同様に消去時間が O . 2 μ sec より長くなるからである。

本発明は上述の如く、従来例かのGeーSbーTe系合金においてそのSbの一部をBiで設き投え初期のコントラスト比を著しく上昇させたことを特徴とする。Bi/(Sb+Bi)の原子比はGeの割合(×)によって異なり、×が20原子%未満の場合、O・50以下であり、一方の果か増すに従って初期コントラスト比が上昇す

る島品の粒径を小さくそろえる作用をするので、 記録の消し残りの問題が解消し、コントラスト比 の低下を防止することができる。

次に本発明の光メモリ媒体の製法について述べると、先す、越板として、ガラス越板又はプラスチック基板を用意し、この上に、通常のスパッタリング法、真空議者法等によって前記一般式(I)

の材料からなる記録用を形成する。・

記録膜の成股のためのスパッタリング法としては、例えば高周波マグネトロンスパッタリング法が用いられ、これは高周波マグネトロン型スパッタ装置に前記合金製ターゲットを取り付け、所定

印 前述の如く初期コントラスト比が高いので、記録、消去を繰り返しても初期コントラスト比が低いものに比べ、コントラスト比を高く維持できること、

(ii) 必要に応じて Z r . M o . I r . P t からなる核化剤を含有させることができるので、 結晶化防に折出する結晶の物 径を小さくそろえることができ、記録の消し残りの問題が解消し、 コントラスト比の低下を防止できること

等の理由により、例えば 1 0 ⁶ 回をはるかに超える回数の繰り返しが可能になり、前記条件はも満足する。

さらに、前記記録形においては結晶化温度 (Tx)が例えば120~160℃と高く、結晶 化の活性化エネルギー(E)も例えば 2.0~ 2.2eVと高い。さらに核化剤を添加すると結晶 化温度は165℃まで上昇する。従って熱的安定 性にすぐれており、室温で10年以上の記録の保 存が可能である。従って前記の条件(4)も満足す る。 の異空度(例えば 2 × 1 0 ⁻⁶ ~ 0 . 3 × 1 0 ⁻⁶

Torr)で、A r ガスを所定の分圧(例えば 7 × 1 0 ⁻³ ~ 3 × 1 0 ⁻³ Torr)となるように導入し、

B 周波電力(例えば 1 0 ~ 5 0 W)を印加することにより行なわれる。

また基板と記録層との間及び/又は記録層の上にSiO2、GeO2等の誘電体物質からなる保護剤を設けても良く、この保護剤は、記録形の記録、消去の報り返しによる基板の劣化や記録膜の製気による劣化を防ぐものである。

[発明の作用]

本発明の光メモリ奴体において、前記一般式(I)で表わされる船成の材料からなる記録がは、結晶質状態の結晶系が六方晶となることがX線型折により確認されており、結晶質状態における反射率が高いので、初期コントラスト比を後述の実施例から明らかなように例えば38~40%の如く高くすることができる。従って、前記条件値を満足する。

また、前記記録層においては、

さらにまた、前記一般式(I)で表わされる組成の材料からなる記録歴においては、結晶時において結晶化せずに残存する非晶質の割合が極めて少ないので、記録、消去の相変化において分相を作なわず、その結果、消去時間を例えば〇.2 4 sec 以下の如く極めて短かくすることができる。 様っちに と極めて著しく短くすることができる。 様って前記の条件のも満足する。

[宝栎麻

以下、本発明を実施例により更に説明するが、 本発明はこれらの実施例に限定されるものではない

実施例 1

製版として、ガラス基板を用い、この基板上に、 過常のスパッタリング法により膜厚1000Aの GeO。 観を形成した。

次にスパッタターゲットとして、式

Ge_{22.2} (Sb+Bi)_{22.3}Te_{55.5} (式中の数字は原子%を示し、Bi/(Sb + Bi)の原子比は O. 25 である)
で表わされる組成の合金製ターゲットを用い、これを高周波マグネトロン型スパッタ装置内の所定位置に取り付け、 2×10⁻⁷ Torr以下の真空度で、Arガスを 5×10⁻³ Torrの分圧となるように導入し、 20 W以下の高周波電力を印加することにより、前記の Ge O₂ 股付き基板上に前記合金からなる W P 6 O O A の記録 配を形成した。

次にこの記録層の上に、過常のスパッタリング 法により放序2000人のGe0₂の保護膜を形成し、光メモリ媒体を得た。

繰り返し回数…記録した後、その反射率(Ra)を測定し、次に消去した後、その反射率(Rc)を測定する。これを繰り返し、コントラスト比が15%に低下するまでの回数をもって繰り返し回数とした。

結晶化温度(Tx) ・・・理学電機(AX)製の高感度示差走査無限計DSC8240Bにより測定した(昇微速度10℃/min)。

結晶化の括性化エネルギー(E) … 5、10及び 20℃/min の3種類の昇温速度を用いて結晶化 温度を求め、キッシンジャープロットにより算出 した。

(なお、上述の如く、結晶化温度(Tx)と結晶 化の活性化エネルギー(E)とにより、記録の保存性が評価され、Tx = 120℃以上、E=2. OeV以上の時、室温で10年以上の記録の保存性 が保証される。)

消去時間…8mWの出力を有するレーザビームを記録層に照射し、溶融・急冷して非晶質化した後、これにパルス榀をΟ、Ο5μsec づつ順次増加さ

この初別化接の光メモリ奴体について、コントラスト比、記録、消去の繰り返し回数、結晶化度(Tx)及び結晶化の活性化エネルギー(E)並びに記録の消去時間を求めたところ、下記の通りであり、全ての物性において満足すべきものであった。

 コントラスト比
 39%

 株り返し回数
 10⁶回

 私品化温度(Tx)
 130℃

結晶化の活性化

エネルギー (E) 2. 1 eV 附去時間 0. 1 μ sec

なお、上述の各種物性の測定方法は下記の通り である。

コントラスト比… 非晶質状態における反射率 (Ra)と結晶質状態における反射率(Rc) と を測定し、下記式により求めた。

コントラスト比(%) = Rc - Ra Rc - 20 -

せた結晶化(行うなどはないのでは、 分を次々と結晶化化の理を施した部分にのでは、 方は sec の再生用レーザバルスを照がない。 方は sec の再生用レーザバルスを照めているのでは、 をの反射光を耐にないのでは、 するのでは、 するがでいるが、 がいるが、 がいるが、 がいるが、 がいるが、 がいるが、 がいるが、 がいるが、 がいるが、 でいるが、 でいなが、 でいなが、 でいるが、 でいるが、 でいるが、 でいるが、 でいるが、 でいるが、 でいるが、 でいるが、 でい

実施例2~12

Ge, Sb. Bl. Te及びSeを本発明の脱 定範囲内で表~1に示したように極々変動させた 以外は実施例1と同様にして光メモリ媒体を得た。

得られた実施例2~12の光メモリ媒体は、その各種物性値を表-1に示すように、実施例1の

光メモリ媒体と同等又はそれ以上のすぐれた性能 を有していた。

货施侧13~16

核化剤として所定員の27.Mo.17及び Ptをそれぞれ加えた以外は実施例11と同様に して4杯の光メモリ媒体を得た。

得られた実施例 1 3 ~ 1 6 の光メモリ媒体は、 その各種物性的を表 − 2 に示すように、いずれも コントラスト比が 4 0 %であり、繰り返し回数が 1 0 ⁶ 回をはるかに超え、結晶化温度が 1 6 0 ℃ であり、結晶化の活性化エネルギーが 2 . 2 eVで あり、消去時間が 0 . 0 6 μ sec であって、実施 例 1 ~ 1 2 の光メモリ媒体に比べてすぐれていた。

表-1

| 実施例 | 1 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|----------------------|------------------|------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------|-------|------------------|-------|----------|------------------|
| Ge (原子%) | 22.2 | 14.3 | 34 | 37 | 33 | 15 | 15 | 37 | 15_ | 34 | 34 | 22.2 |
| Sb(") | 16.7 | 22.9 | 10 | 6 | 10 | 30 | 23 | 4 | 14 | 14 | 15 | 16.7 |
| Bi (") | 5.6 | 4 | 9 | 10 | 4 | 4 | 3 | 12 | 12 | 5 | 4 | 5.6 |
| Sb+Bi (#) | 22.3 | 26.9 | 19 | 16 | 14 | 34 | 26 | 16 | 26 | 19 | 19 | 22.3 |
| Bi/(Sh+Bi) | 0.25 | 0.15 | 0.47 | 0.63 | 0.29 | 0.12 | 0. 12 | 0. 75 | 0.46 | 0.26 | 0.21 | 0.25 |
| Te (原子%) | 55.5 | 58.8 | 47 | 47 | 53 | 51 | 59 | 47 | 59 | 42.5 | 47 | 50.5 |
| Se(") | | | - | _ | | | | | | 4.5 | <u> </u> | 5 |
| Se/(Te+Se) | | | | | | | | | - | 0, 10 | | 0.09 |
| コントラスト比(メ) | 39 | 38 | 10 | 40 | 10 | 38 | 40 | 38 | 38 | 38 | 10 | 38 |
| 操り返し回数 (回) *1 | >10 ⁶ | >106 | >10 ⁶ | >10 ⁶ | >10 ⁶ | >10 ⁶ | >106 | >106 | >10 ⁶ | >106 | >106 | >10 ⁶ |
| 結晶化温度(℃) | 130 | 120 | 155 | 150 | 150 | 125 | 120 | 140 | 120 | 130 | 160 | 135 |
| 特品化の活性化 エネルギー(cV) | 2.1 | 2.0 | 2.2 | 2.2 | 2.2 | 2.0 | 2.0 | 2.2 | 2.0 | 2.2 | 2. 2 | 2. 1 |
| 消去時間(µsec) | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.15 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.12 | 0.1 | 0.15 |

•1: 実施例1~12において、繰り返し回数 10^6 回で実験を停止したが、繰り返し回数 10^6 におけるコントラスト比はいずれもほぼ23%程度であり、 10^6 回をはるかに招える回数の繰り返しが可能と推定される。

| 实施例 | 13 | 14 | 15 | 16 |
|-----------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Ge (原子%) | 34 | 34 | 34 | 34 |
| Sb(") | 15 | 15 | 15 | 15 |
| Bi (") | 4 | 4 | 4 | 4 |
| Sb·Bi (v) | 19 | 19 | 19 | 19 |
| Bi/{Sb·Bi} | 0.21 | 0.21 | 0.21 | 0.21 |
| Te(原子%) | 47 | 47 | 47 | 47 |
| Se(") | | | <u> </u> | _ |
| Se/(le+Sc) | | _ | | _ |
| 2m(原子%) | 5 | | | - |
| Mo(") | _ | 5 | | - |
| 10(") | | _ | 3 | |
| Pt(") | | <u> </u> | _ | 3 |
| コントラスト比(%) | 40 | 40 | 40 | 40 |
| 收り返し削数 (回)*1 | >10 ⁶ | >10 ⁶ | >10 ⁶ | >10 ⁶ |
| 私品化温度(°C) | 165 | 165 | 165 | 165 |
| 粘晶化の活性化 エネルギー (eV) | 2.2 | 2.2 | 2.2 | 2.2 |
| 消去時間(µsec) | 0.06 | 0.05 | 0.06 | 0.06 |

•1: 実施例 $1.3 \sim 1.6$ において、操り返し回数 1.0^6 回で実験を停止したが、繰り返し回数 1.0^6 におけるコントラスト比はほぼ 2.5% 程度であり、 1.0^6 回をはるかに超える回数の繰り返しが可能と推定される。

[発明の効果]

以上評述した通り、所定割合のGeと(Sb+Bi)とM(Te又はTe+Se)とからなる材料で記録所を構成した本発明の光メモリ媒体は、

(2) 記録状態と消去状態における反射率差が大きい、

- 20 記録、消去を極めて多数回報り返して行なうことができる。
- (2) 記録を長期間に負り安定に保存することができる。
- 切 記録の消去時間が極めて短かい

等の種々の利点を有する。

また前記記録解に必要に応じて Z F , M o . J r 及び P t から選ばれる核化剤を含有させると、 上記 は . は . は . は の利点は更に 願著になる .

> 出額人 ホーヤ 株式会社 代理人 弁理士 中 村 静 男

250

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

01-287836

(43) Date of publication of application: 20.11.1989

(51)Int.CI.

G11B 7/24 B41M 5/26

(21)Application number: 63-117934

(71)Applicant: HOYA CORP

(22)Date of filing:

14.05.1988

(72)Inventor: YOKOTA RYOSUKE

YOSHIDA SHUJI

(54) REWRITABLE PHASE TRANSITION TYPE OPTICAL MEMORY

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the characteristics of repeating recording and erasing and the long-term preservation characteristic and to short n erasing time by providing a recording layer consisting of a material having a specific compsn. to the medium, thereby increasing the difference in reflectivity between a recording state and an erasing state.

(I) Ge, CSb4BI) vit,

CONSTITUTION: The recording layer is constituted of the material having the compsn. expressed by formula I. In formula I, (x) indicating the ratio of Ge is 12W39atomic%; (y) indicating the ratio of (Sb+Bi) is 12W37atomic%; the atomic ratio of Bi/(Sb+Bi) is ≤0.50 if x is <20atomic% and ≤0.80 if x is ≥20atomic%. M is Te or (Te+Se) and (z) indicating the ratio of M is 45W61atomic%. The difference in reflectivity in the recording state and the erasing state is thereby increased and the recording including erasing can be repeatedly executed extremely many times. The records can be stably preserved over a long period of time and the erasing time of the records is extremely shortened.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office